

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-10560
(P2003-10560A)

(43)公開日 平成15年1月14日(2003.1.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
A 6 3 H 9/00		A 6 3 H 9/00	Q 2 C 1 5 0
C 0 8 J 5/00	C E T	C 0 8 J 5/00	C E T 4 F 0 7 1
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 J 0 0 2
25/00		25/00	

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-203171(P2001-203171)

(22)出願日 平成13年7月4日(2001.7.4)

(71)出願人 500199479

エー・アンド・エムステレン株式会社
東京都文京区小石川1丁目4番1号

(72)発明者 今井 章司

東京都文京区小石川1丁目4番1号 エ
ー・アンド・エム ステレン株式会社内

(72)発明者 大谷 郁二

東京都文京区小石川1丁目4番1号 エ
ー・アンド・エム ステレン株式会社内

(74)代理人 100095902

弁理士 伊藤 穰 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 軟質部材を有する玩具

(57)【要約】

【課題】 優れた柔軟性と機械的強度を有し、塗装性や印刷性にも優れた熱可塑性エラストマーから構成される成形体よりなる玩具を提供する。

【解決手段】 (a)芳香族ビニル系重合体、もしくは芳香族ビニル系重合体を主体とする熱可塑性樹脂10～75重量部、(b)部分的または完全に架橋されたゴム状重合体25～90重量部、より構成される熱可塑性エラストマー組成物から成形されてなる成形体よりなる玩具。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 芳香族ビニル系重合体、もしくは芳香族ビニル系重合体を主体とする熱可塑性樹脂10～75重量部、(b) 部分的または完全に架橋されたゴム状重合体25～90重量部(計100重量部)、より構成される熱可塑性エラストマー組成物から成形されてなる成形体よりなる玩具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟性および優れた機械的強度を有し、かつ塗装や印刷も可能な熱可塑性エラストマーから成形されてなる成形体よりなる玩具に関するものである。

【0002】

【従来の技術】昔より、人気TVキャラクター人形や怪獣、TVキャラクターが身に付けている装飾品や格闘時に用いる武器等をモデルとした子供向けの玩具は人気商品であり、永く子供たちから親しまれている。これらの玩具には、柔軟性としての機能を付与したり、感触を改良したり、けがを未然に防ぐ意味での安全性を高めることを目的として軟質材料が多く使用されている。この軟質材料はその多くに軟質ポリ塩化ビニルが用いられている。軟質ポリ塩化ビニルは安価でかつ成形加工性に優れ、塗装や印刷も可能であり、更には可塑剤の配合により自由に硬度を設定することができることから、これらの玩具の軟質部品には最適な素材であった。しかし、近年の環境問題意識が高まる中、軟質ポリ塩化ビニル樹脂の代替の機運が高まってきている。しかし、代表的な軟質材料であるオレフィン系熱可塑性エラストマーや、SEBS(水素添加スチレンブタジエンブロック共重合体)コンパウンドでは、硬度の自由度はあるものの、成形品の仕上げの工程で必要となる塗装や印刷や接着等の後加工に問題があり、軟質ポリ塩化ビニル代替がなかなか進んでいないのが現状であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特定の組成からなる熱可塑性エラストマー組成物からなる成形品よりなる玩具を提供することを目的としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の点を鑑み鋭意検討を重ねた結果、以下に示す玩具が前記課題を全て解決することを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、(a) 芳香族ビニル系重合体、もしくは芳香族ビニル系重合体を主体とする熱可塑性樹脂10～75重量部、(b) 部分的または完全に架橋されたゴム状重合体25～90重量部(計100重量部)、より構成される熱可塑性エラストマー組成物から成形されてなる成形体よりなる玩具である。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳しく述べ

る。ここで述べる玩具とは、主として幼児や未成年の子供たちを中心として、広い世代の人々が遊んだり楽しんだりする際に用いる遊具を指しており、代表的な玩具としては、人や動物、恐竜、乗り物、建物等の実物を縮小して模倣したものや、映画やビデオ、TVにて放映されている登場人物・怪獣(キャラクター)そのものを模倣したものや、あるいはそのキャラクターが身に付けたり使用したりしている装飾品や携帯品、乗り物等を模倣したもの等が挙げられる。

【0006】本発明の玩具は、以下に説明のある熱可塑性エラストマー組成物から成形されてなる成形体を、玩具の一部品として有していても良いし、その成形体自体が玩具であっても良い。例えば、格闘ゴッコ用の剣をモデルとした玩具の場合、本体は例えばスチレン系樹脂製であっても、けがをしないように剣先の部分のみが熱可塑性エラストマー組成物で成形されることが一般的でありかつ安全上からも好ましい。一方で、人気キャラクターの顔を模った玩具や、動物のミニチュア玩具の場合、その玩具自身全部が熱可塑性エラストマー組成物で成形されている場合もある。また、必要に応じてその成形体に塗装や印刷、他部品との接着、切削等の後加工が加えられていても良い。更に、硬質のスチレン系樹脂と本発明の熱可塑性エラストマー組成物との積層成形品等であっても良い。

【0007】通常、玩具は、誤って踏んだりした場合を想定し、前記の通り安全性を考慮し柔軟性の高い、即ち硬度の低い材料が要求される。軟質ポリ塩化ビニル樹脂以外の軟質材料としては、下記に述べるようにエチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、(水添)共役ジエン系重合体、(水添)芳香族ビニル/共役ジエン共重合体等を挙げることができる。これらの中では、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマーは高価であり、通常比較的安価なエチレン系エラストマー、(水添)共役ジエン系重合体、(水添)芳香族ビニル/共役ジエン共重合体を使用することが好まれる。

【0008】これらの材料は、一般に塗装性、印刷性が悪い。これを単独では玩具として使用することができない。この特性の改良のために、塗装性、印刷性に優れた材料と複合させることは容易に考えられるが、塗装性、印刷性に優れた材料と柔らかい材料とを複合させる場合、塗装性、印刷性に優れた材料を50%以上存在させないと塗装性、印刷性は改良されないのが一般的な通念である。この場合の複合品は、硬度が高くなり玩具として使用するには適さない方向である。

【0009】しかしながら、本発明者らは、本発明で提案されている熱可塑性エラストマー組成物を選択すると、驚くべきことに、塗装性、印刷性に優れた軟質材料が得られることを見出し、軟質玩具に最適であることを見出した。具体的には、芳香族ビニル系重合体、もしくは

は芳香族ビニル系重合体を主体とする熱可塑性樹脂が10～75重量部、更には該熱可塑性樹脂(a)と部分的または完全に架橋されたゴム状重合体(b)25～90重量部(計100重量部)を含む熱可塑性エラストマー組成物が塗装性、印刷性に優れた材料であり、好適に軟質玩具に応用できることを見出し、本発明を完成させた。この理由は定かではないが、本発明の軟質玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物は、塗装性、印刷性に優れた材料、即ち芳香族ビニル系重合体、もしくは芳香族ビニル系重合体を主体とする熱可塑性樹脂(a)が、成成品中で少ない量でも何らかの連続層を取るためと推定している。

【0010】本発明の(a)成分である芳香族ビニル系重合体、もしくは芳香族ビニル系重合体を主体とする熱可塑性樹脂と、(b)成分である部分的または完全に架橋されたゴム状重合体の組成割合は各々(a)は10～75重量部、(b)は25～90重量部(計100重量部)である。玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物がこの組成範囲内であることが必要である。(a)成分が10重量部未満となると、機械的特性や成形加工性、更には塗装性や印刷性が悪化することから好ましくない。また、(a)成分が75重量部を超えると、もはや柔軟性を有する軟質成成品を得ることが困難となることから好ましくない。更に好ましい組成範囲は(a)15～65重量部、(b)35～85重量部(計100重量部)であり、特に好ましい組成範囲は(a)15～50重量部、(b)50～85重量部である。

【0011】本発明の軟質玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物における成分(a)である芳香族ビニル系重合体、もしくは芳香族ビニル系重合体を主体とする熱可塑性樹脂について説明する。本発明の軟質玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物を構成する成分

(a)は、芳香族ビニル系重合体、もしくは芳香族ビニル系重合体を主体とする熱可塑性樹脂組成物から構成されている。ここで、「主体とする」とは、硬質層を構成する熱可塑性樹脂組成物中、芳香族ビニル系重合体が50重量%以上、好ましくは70重量%以上を占めていることを意味している。上記の成分(a)の主たる構成成分である芳香族ビニル系重合体とは、単量体として芳香族ビニル化合物を主体とする重合体成分を指している。

【0012】ここで、芳香族ビニル化合物の具体的な例として、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等のうち、1種または2種以上が選択でき、中でもスチレンが汎用的でかつ最も好ましい。また、芳香族ビニル化合物から芳香族ビニル系重合体を得る際に、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、メタクリル酸、アクリロニトリル等の共重合可能他の単量体を用いて共重合体とすることも可能であり、更にはポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン・ブタジエン共重合体(非水添、選択水添、完全

水添のいずれも含み、後者の重合体に関してはランダム、テーパード、ブロックのいずれも含む)に代表される共役ジエン系重合体等、グラフト可能な重合体の存在下にて芳香族ビニル系重合体を得ることも可能である。ただし、得られた該重合体中、芳香族ビニル化合物の占める割合は少なくとも50重量%以上である。

【0013】これらの芳香族ビニル系重合体のうち、好ましく用いられるものを具体的に示すと、ゴム非補強ポリスチレン(GPPS)、ゴム補強ポリスチレン(HIPS)、スチレン-アクリロニトリル共重合体(SAN)もしくはそのゴム補強体(ABS)、スチレン-メチルメタクリレート共重合体もしくはそのゴム補強体(MBS)、スチレン-ブチルアクリレート共重合体(SBa)、スチレン-メチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体もしくはそのゴム補強体、スチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられ、中でもGPPS、HIPS、SAN、SBaが特に好ましく使用される。また、これらの芳香族ビニル系重合体は単独で用いても良いし、2種以上を任意の割合で併用しても良い。芳香族ビニル重合体以外の成分(a)に含まれる構成成分については、本発明では特に限定されないが、オレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル等が例として挙げられる。これらは、成分(a)中、多くとも50重量%未満、好ましくは30重量%未満である。

【0014】次に、本発明の玩具を構成する熱可塑性エラストマーにおける成分(b)である部分的または完全に架橋されたゴム状重合体について説明する。本発明における部分的または完全に架橋されたゴム状重合体は、例えば、エチレン系エラストマー、つまり、エチレンと α -オレフィン、芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの群から選ばれる少なくとも1種以上との共重合体や、更にはポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、(水添)共役ジエン系重合体、(水添)芳香族ビニル/共役ジエン共重合体等であり、中でもとりわけエチレン系エラストマー、および(水添)共役ジエン系重合体、(水添)芳香族ビニル/共役ジエン共重合体が好適に使用される。なお、(水添)は、非水添であっても良いし、また部分水添あるいは完全水添で有っても良いことを表している。

【0015】好ましく用いられるエチレン系エラストマーの1つであるエチレン・ α -オレフィン系共重合体は、エチレンおよび炭素数が3～20の α -オレフィンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体、あるいはエチレンおよび炭素数が3～20の α -オレフィン、およびジシクロペンタジエンやエチリデンノルボルネン等に代表されるジエン成分からなるエチレン・ α -オレフィン・ジエン共重合体とその代表例として挙げられる。その中でも、エチレンおよび炭素数が3～20の α -オ

レフィンからなるエチレン・ α -オレフィン共重合体がより好ましい。

【0016】上記炭素数3～20の α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1等が挙げられる。中でもヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1が好ましく、その中でもオクテン-1が最も好ましい。オクテン-1は少量ながらもポリマー自身の柔軟性を付与する効果に優れ、得られた共重合体は機械的強度と柔軟性のバランスが特に優れている。

【0017】上記のエチレン・ α -オレフィン系重合体は、公知のメタロセン系触媒により製造されていることが好ましい。一般に、メタロセン系触媒とは、チタン、ジルコニウム等のIV族金属のシクロペンタジエニル誘導体と助触媒からなり、重合触媒として高活性であるだけでなく、チーグラ系触媒と比較して、得られる重合体の分子量分布が狭く、共重合体中のモノマーである炭素数3～20の α -オレフィンの分布が均一であることが特徴である。好適に用いられる上記のエチレン・ α -オレフィン系重合体は、 α -オレフィンの共重合比率が1～60重量%であることが好ましく、更に好ましくは10～50重量%、最も好ましくは20～45重量%である。 α -オレフィンの共重合比率が60重量%を越えると、組成物の機械的強度や耐熱性の低下が大きく、一方、1重量%未満では組成物の硬度が高く、軟質材料としての柔軟性に欠けることから好ましくない。

【0018】部分的または完全に架橋されたゴム状重合体(b)として好ましく用いられるエチレン系エラストマーの1つであるエチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体を構成する、エチレンに対するモノマーの具体的な例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ステアリル等があり、中でもアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルが好ましく用いられる。

【0019】更に本発明の部分的または完全に架橋されたゴム状重合体(b)として好ましく使用されるエチレン系エラストマーの1つであるエチレン/芳香族ビニル化合物共重合体の共重合の形態については、ブロック、ランダム、テーパード、グラフトのいずれも本発明に用いることは可能であるが、とりわけランダム共重合体が好ましく用いることができる。それは、米国ザ・ダウケミカルカンパニーより上市されているエチレン/スチレ

ン共重合体(商品名:インテックス)がその代表例であり、構成モノマー単位がエチレンとスチレンとのランダム共重合体である。ゴム状重合体として用いることから、スチレン含量の低い領域のポリマーが好ましく用いることが可能である。

【0020】更に、本発明の部分的または完全に架橋されたゴム状重合体(b)として好ましく使用される共役ジエン系重合体、芳香族ビニル/共役ジエン共重合体について説明する。共役ジエン化合物とは、ブタジエン、イソプレン等の総称であり、公知の重合法により、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の共役ジエン系重合体を形成する。一方、芳香族ビニル化合物は先述の通り、スチレンに代表される化合物であり、ブタジエン、イソプレン等と公知の重合法により共重合せしめ、芳香族ビニル/共役ジエン系重合体を得る。この際、芳香族ビニル単量体と共役ジエン系単量体の序列に関してはなんら制限は無く、ランダム、テーパード、ブロック、およびこれらの任意の組み合わせ等あらゆる構造を包含する。また、重合法に関しては溶液重合や乳化重合等、公知のいかなる製造方法を用いても良い。また、連続重合あるいはバッチ重合のいずれの重合法でもよい。

【0021】本発明では、共役ジエン系重合体および/または芳香族ビニル/共役ジエン共重合体について、このまま部分的または完全に架橋されたゴム状重合体として使用しても良いが、耐熱性、耐候性等の観点から、分子鎖中の不飽和結合を水素添加することが好ましい。水素添加を行う技術としてはチタン系水添触媒の使用が推奨され、例えば、特開昭60-220147号公報にその技術内容が開示されている。水素添加率は、必要とされる特性や生産性を鑑み、任意に設定することが可能である。

【0022】ここで、エチレン系エラストマー、共役ジエン系重合体、あるいは芳香族ビニル/共役ジエン共重合体の数平均分子量3万～30万の範囲が好ましい。この範囲の該重合体を用いることにより、熱可塑性エラストマー組成物を製造する際の加工性や該組成物の機械的特性のバランスに優れたものとなる。また、該重合体の分子量分布〔重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)〕は好ましくは10以下、更に好ましくは5以下、最も好ましくは3以下である。分子量分布が10を超えると、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械的特性や架橋特性に劣るため、好ましくない。

【0023】これらの数平均分子量、分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレンを用いて容易に求めることができる。具体的な測定法を例示すると、

装置:ポリマーラボラトリー社製PL-GPC-210

カラム:PLゲル 10 μ m MIXED-B 300 \times 7.5mm 2本

PLゲル 10 μ m GUARD10 \times 7.5mm 1本

カラム温度:140℃

溶媒:0-ジクロロベンゼン 試料濃度0.1重量%

溶解後、フィルターによりろ過を実施。上記の高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いることにより、共役ジエン系重合体あるいは芳香族ビニル/共役ジエン共重合体はもちろん、結晶性を有し、常温では難溶性のエチレン系エラストマーも分子量の測定が可能となる。

【0024】本発明の部分的または完全に架橋されたゴム状重合体(b)には、異なる共重合組成や水添率のエチレン系エラストマーおよび/または共役ジエン系重合体および/または芳香族ビニル/共役ジエン共重合体の組み合わせでも良い。本発明の部分的または完全に架橋されたゴム状重合体(b)は、部分的または完全に架橋させることが必要である。このことにより、機械的特性や耐熱性はもとより、最も重要な特性である塗装性、印刷性、接着剤による接着性を発現させることが可能となる。このことは、フェイズボリューム的にはゴム状重合体が支配的であっても、架橋させることによりゴム状重合体が分散粒子相を形成するため、芳香族ビニル系重合体、もしくは芳香族ビニル系重合体を主体とする熱可塑性樹脂組成物が連続相化することから上記の特性が発現される。

【0025】本発明ではゴム状重合体を部分的または完全に架橋せしめる手段についてはなんら規定はされないが、有機過酸化化物等のラジカル開始剤あるいはラジカル開始剤と架橋助剤を併用して架橋させる化学手法が最も推奨される。ここで、好ましく使用されるラジカル開始剤の具体的な例として、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(1-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(1-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロデカン、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(1-ブチルパーオキシ)オクタン、n-ブチル-4,4-ビス(1-ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル-4,4-ビス(1-ブチルパーオキシ)バレレート等のパーオキシケタール類;ジ-1-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、1-ブチル-2-メチルパーオキサイド、 α , α' -ビス(1-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、 α , α' -ビス(1-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルパーオキシ)ヘキサンおよび2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキサイド類;アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリ

リメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイドおよびm-トリオイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類;

【0026】1-ブチルパーオキシアセテート、1-ブチルパーオキシイソブチレート、1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-ブチルパーオキシラウレート、1-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-1-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、1-ブチルパーオキシマレイン酸、1-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、およびクミルパーオキシオクテート等のパーオキシエステル類;ならびに、1-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイドおよび1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類を挙げることができる。これらの化合物の中でも、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-1-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルパーオキシ)ヘキサンおよび2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3が特に好ましく用いられる。これらのラジカル開始剤は、ゴム状重合体(b)100重量部に対し0.02~3重量部、好ましくは0.05~1.5重量部の量で用いられる。0.02重量部未満では架橋反応が不十分であり、一方、3重量部を越えて添加しても熱可塑性エラストマー組成物の機械的強度等の物性は頭打ちとなり、無意味なものとなる。

【0027】更に、架橋助剤としては、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ダイアセトンジアクリルアミド、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジイソプロピルベンゼン、P-キノンジオキシム、P, P'-ジベンゾイルキノンジオキシム、フェニルマレイミド、アリルメタクリレート、N, N'-*m*-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、1,2-ポリブタジエン等が好ましく用いられる。これらの架橋助剤は単独で使用してもよいし、複数のものを併用してもよい。これらの架橋助剤は、ゴム状重合体(b)100重量部に対し

0.1～5重量部、好ましくは0.5～3重量部の量で用いられる。0.1重量部未満では架橋助剤としての役割が不十分であり、5重量部を越えて添加しても組成物の機械的強度等の物性は向上せず、むしろ過剰の架橋助剤が組成物中に残存する結果となり、品質上好ましくない。

【0028】組成物の架橋性の尺度として架橋度を定義する。本発明の軟質層を構成する熱可塑性エラストマー組成物約5gを秤量し、2-ブタン（MEK）200mlを用いて、16時間のソクスレー抽出を行う。この操作により、未架橋のゴム状重合体と、ポリスチレン等の芳香族ビニル系重合体、およびパラフィンオイル等のゴム用軟化剤の抽出除去を行う。ここで、ゴム状重合体に微結晶性を有するエチレン系エラストマー等、2-ブタンに不溶のゴム状重合体を用いている場合は、更に16時間のn-ヘプタン200mlを用いてソクスレー抽出を行い、未架橋のゴム状重合体の抽出除去を行う。これら一連の操作の後、円筒濾紙中の残渣を加熱真空乾燥後定量し、組成物中の全ゴム状重合体の重量に対する残渣、つまり架橋されたゴム状重合体の重量の比率、つまり架橋度（%）を算出する。

【0029】この数値には、グラフト鎖やオクルードされた重合体の重量も含まれる。またこの際、結晶性樹脂等の不溶性ポリマーや、芳香族ビニル重合体（a）に不溶性グラフトゴム成分が入っている場合や、組成物中に不溶性フィラーが添加されている場合は、算出の際に相当量を差し引いて架橋度を求める。本発明の玩具に供される好適な組成物としての熱可塑性エラストマー組成物の架橋度は、少なくとも30%以上であり、より望ましくは50%以上である。30%未満では架橋が不十分であるため、機械的強度や耐熱性が低下するのみならず、塗装性や印刷性にも悪影響を与えることから好ましくない。

【0030】本発明の玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物には、相容化剤を添加する場合と添加しない場合がある。一般に、部分的または完全に架橋されたゴム状重合体中に芳香族ビニル成分を含む場合は添加の必要はない。但し、更なる強度アップの為に添加することもある。芳香族ビニル成分を含まない場合は通常相容化剤を添加する。本発明にて相容化剤を添加する場合、その添加する相容化剤は、（a）成分と（b）成分との相溶化の役割を有するものであれば、特にその成分に対し限定はされない。選択する（a）成分と（b）成分を鑑み、相容化剤を選択することが望ましい。

【0031】具体的に好ましい例を挙げると、（a）成分と相容性の良いポリマー部分と（b）成分と相容性の良いポリマー部分を各々有するランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等が挙げられる。ブロック共重合体として好ましい例を挙げると、（a）成分と相容性の良い芳香族ビニル系ブロックと（b）成分と

相容性の良いオレフィン系ブロックとからなるブロック共重合体が例示される。より具体的には、少なくとも1個の芳香族ビニル系化合物からなる重合体ブロックと少なくとも1個の共役ジエン系化合物からなる重合体ブロックからなるブロック共重合体及び/またはその水素添加物が挙げられる。とりわけ上記のブロック共重合体は商品化されており、一例を挙げると、旭化成の「タフブレン」、タフテック、シェル化学の「クレイトン-G」、クラレの「セプトン」等が挙げられる。

【0032】本発明における玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物には、柔軟性の付与および加工性の改善のために、必要に応じてゴム用軟化剤を配合することが好ましい。上記ゴム用軟化剤は、パラフィン系、ナフテン系などのプロセスオイルが好ましい。上記のゴム用軟化剤の配合量はなんら規定されないが、好ましい配合量を例示すれば、上記の熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対し、5～150重量部、好ましくは10～100重量部添加して用いることが一般的である。5重量部未満ではプロセスオイルの添加効果が十分発揮されず、また、150重量部を越えると組成物がオイルを保持しきれずに成形品表面へのオイルブリードの懸念が生じるために、外観を損ない、手触り感の悪化の観点から望ましくない。

【0033】本発明にて提供される玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物は、先に説明した芳香族ビニル系重合体、もしくは芳香族ビニル系重合体を主体とする熱可塑性樹脂（a）、ゴム状重合体（b）、必要に応じて相溶化剤、更にはゴム用軟化剤を特定の組成比で組み合わせることにより、柔軟な触感和機械的強度が改善され、玩具として好ましく用いることができる。

【0034】本発明における玩具において、更に卓越した安定性が要求される場合には、必要に応じて、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、または酸化チタン等の遮光剤から選ばれる少なくとも1種以上の安定性改良剤を配合することができる。上記安定性改良剤の添加量は、本発明ではなんら限定はしないが、推奨される添加量は軟質層（a）と（b）および任意成分である相容化剤、ゴム用軟化剤との合計量100重量部に対して、0.05～20重量部、好ましくは、0.1～10重量部、最も好ましくは、0.2～5重量部である。

【0035】また、本発明の玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物には、その特徴を損ねない程度に無機フィラーを含有することが可能である。ここで用いる無機フィラーとしては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、シリカ、カーボンブラック、ガラス繊維、酸化チタン、クレイ、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。また、その他の添加剤、例えば、有機・無機顔料、難燃剤、金属繊維、有機繊維、シリコンオイル、エチレンビスステアレ

ートに代表されるアンチブロッキング剤、発泡剤、発泡核剤、帯電防止剤、抗菌剤等も好適に使用される。

【0036】本発明の玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物の製造には、通常の熱可塑性樹脂組成物等の製造に用いられるパンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、2軸押出機等の一般的な方法を採用することが可能である。とりわけ、本発明の玩具を構成するゴム状重合体を効率的に架橋させるためには、動的架橋法が好ましく用いられ、そのため2軸押出機が好ましく用いられる。2軸押出機は、芳香族ビニル系重合体と部分または完全に架橋されたゴム状重合体とを均一かつ微細に分散させ、さらに他の成分を添加して、架橋反応を生じせしめ、所望の熱可塑性エラストマー組成物を連続的に製造するのに最も適している。

【0037】製造工程の最初の例としては、芳香族ビニル系化合物あるいは芳香族ビニル系化合物とゴム状重合体、更に必要に応じて他の熱可塑性樹脂とをよく混合し、押出機のホッパーに投入する。ラジカル開始剤と架橋助剤は、それぞれについて芳香族ビニル系化合物とゴム状重合体と共に当初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。また、ゴム用軟化剤として用いるプロセスオイルは、押出機の途中から添加してもよいし、最初と途中とに分割して添加してもよい。また、予め部分または完全に架橋されたゴム状重合体にゴム用軟化剤を含有させる、いわゆる油展ゴム状重合体も好ましく用いられる。

【0038】更には、芳香族ビニル系化合物および／または他の熱可塑性樹脂および／またはゴム状重合体の一部を、押出機の途中から添加してもよい。押出機内で加熱溶融し混練される際に、前記ゴム状重合体とラジカル開始剤および架橋助剤とが架橋反応を起こし、さらにプロセスオイル等を添加して溶融混練することにより架橋反応と混練分散とを充分させた後、押出機から取り出す。最後にベレタイズを行い、所望の熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得ることができる。こうして得られた熱可塑性エラストマー組成物を用いて、任意の成形方法により本発明の玩具、あるいは玩具に用いられている部品を製造することが可能である。具体的には、射出成形、押出成形、中空成形等他、任意の成形法に好適に用いられ、玩具を構成する成形品を得ることが可能である。

【0039】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、これら実施例および比較例において、各種物性の評価に用いた試験法は以下の通りである。

(1) ソフト感

玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物からなる2mm厚シートを4枚重ねて、ASTM D2240に準じて、AあるいはDタイプ表面硬度計にて23℃雰囲気

下にて評価し、ソフト感の評価に代えた。表面硬度の低いものほど、ソフト感は増す。

(2) 引張破断強度〔MPa〕

玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物からなる2mm厚シートを用い、JIS K6251に準じて、23℃雰囲気下にて評価した。

【0040】(3) 引張破断伸度〔%〕

玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物からなる2mm厚シートを用い、JIS K6251に準じて、23℃雰囲気下にて評価した。

(4) 架橋度〔%〕

玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物に関して、本文中に記載の方法で測定した。

(5) 塗装試験

10cm角の平板に、カンパハビオ製ラッカースプレーAの赤を使用し、約5秒間吹き付けた後、一昼夜放置した試験片で1mm間隔でマス目を切り(100区画)、ニチバン製セロテープ(商品名)をその上から貼り付け、次いで引き剥がして塗膜の剥がれの有無を確認した。1ヶ所も剥がれなかった場合には◎印を、数箇所剥がれたが、多数は剥がれず残った場合は○、完全に塗膜が剥離した場合は×印を付した。

【0041】(6) 玩具としての総合評価

各実施例、比較例で用いた熱可塑性エラストマー組成物を用いて射出成形を行って玩具(犬の形をしたおもちゃ、体長7cm程度)を成形した。用いた成形機の型締め力は120トンであり、金型はピンゲートのものを用いた。成形した玩具に対して、塗装試験で用いた同系統の黒のインクを用いて目や黒い斑点模様の塗装を行った。塗装部に対しては、手や爪等で触れた際に塗料が剥離しないか、塗膜強度の評価を行った。更には、幼児が玩具を口に入れて手足を噛み切って飲み込む危険性がないかを確認するため、実際に犬の手足を幼児の力を仮定して噛んだり手で曲げたり捻ったりして手足の部分が容易に折れるか否かの評価を行った。各試験項目にて合格の場合には○、不合格の場合は×を付し、更に総合判定も○、×で実施した。

【0042】なお、実施例にて使用した原料は以下の通りである。

熱可塑性エラストマーを構成する成分：

(a-1) ポリスチレン：

エー・アンド・エム スチレン製

エー・アンド・エム ポリスチレン 403R

ゴム補強タイプ

メルトフローレート(以下、MFR)≒3.0(200℃, 5kgf)

曲げ弾性率≒2400MPa(ISO 178に準拠)

(a-2) ポリスチレン：

エー・アンド・エム スチレン製

エー・アンド・エム ポリスチレン SC004

13

ブチルアクリレートとの共重合タイプ、MFR=4.0
(同上)

曲げ弾性率=2200MPa (ISO 178に準拠)

【0043】(a-3) スチレンとアクリロニトリル共
重合体:

旭化成製

スタイラック789

アクリロニトリル含量:30重量%、MFR=27 (2
20℃、10kgf)

曲げ弾性率=3500MPa (ISO 178に準拠)

(a-4) ポリプロピレン:

モンテル・エスディーケー・サンライズ製

サンアロマー PB370A

エチレンとのブロックタイプ MFR=1.3 (230
℃、2.16kgf)

曲げ弾性率=1100MPa (ISO 178に準拠)

【0044】(b-1) エチレン・オクテン-1共重合
体:

デュボンダウエラストマーズ製

エンゲージ8180

エチレン/オクテン-1=72/28 (重量比)

MFR=0.5、密度:0.863g/cm³

(b-2) エチレン・プロピレン・ジエン系共重合体:

デュボンダウエラストマーズ製

ノーデルIP 3745P

エチレン/プロピレン/エチリデンノルボルネン=69
/30.5/0.5

ムーニー粘度45 (125℃)

(b-3) 日本ユニカー製、NUC3810、酢酸ビニ
ル含量27重量%

MFR=13 (190℃ 2.16kgf)

【0045】(b-4) ポリブタジエンの水素添加物:
連続式溶液重合法により合成され、数平均分子量120
000、分子量分布2.80、水素添加前のポリブタジ
エン部の1,2-ビニル結合量が40重量%、水素添加
率99%のポリブタジエンの水素添加物を特開昭60-
220147号公報に記載された方法により合成し、成
分(b-4)を得た。

(b-5) スチレン/ブタジエン共重合体の水素添加
物:バッチ式溶液重合法により合成され、数平均分子量
145000、分子量分布1.20、一方の端部にスチ
レンブロック鎖を有し、全結合スチレン量20重量%、
ブロック部スチレン量12重量%、水素添加前のポリブ
タジエン部の1,2-ビニル結合量が35重量%、ポリ

14

ブタジエン部の水素添加率99%のスチレン/ブタジ
エンブロックランダム共重合体の水素添加物を特開昭60
-220147号公報に記載された方法により合成し、
成分(b-5)を得た。

(b-6) エチレン/芳香族ビニル系化合物ランダム共
重合体

芳香族ビニル化合物にスチレンを用いて公知の触媒によ
り重合した、スチレン量10重量%、MFR=0.5
(190℃、2.16kgf)のエチレン/スチレンラン
ダム共重合体を用いた。

【0046】(c) 相容化剤:旭化成製タフテックH1
043 (水素添加スチレン/ブタジエンブロック共重合
体、スチレン含量67重量%、ポリブタジエン部の水素
添加率99%)

MFR=5 (200℃、5kgf)

(d) 軟化剤:出光興産製ダイアナプロセスオイルPW
-380 (パラフィン系プロセスオイル、動粘度:38
1.6cst (40℃)、30.1cst (100
℃)、環分析値:CN=27%、CP=73%)

(e) ラジカル開始剤:

日本油脂製、有機過酸化物 パーヘキサ25B

化学名:2,5-ジメチル-2,5-ビス(1-ブチル
パーオキシ)ヘキサン

(f) 架橋助剤:

日本化成製タイク

化学名:トリアリルイソシアヌレート

【0047】(実施例1~13、比較例1~2)

<玩具を構成する熱可塑性エラストマー組成物の製法>

押出機として、バレル中央部にオイル注入口を有した2
軸押出機(25mmφ、L/D=46)を用いた。スク
リュウとしては注入口の前後に混練部を有した2条スク
リュウを用いた。表1に記載した組成比で混合した後、
2軸押出機(シリンダー温度220℃)に導入し、溶融
押出を行った。但し、液添を行う(d)については、ま
ず(d)以外をブレンダーにて攪拌・混合した後、2軸
押出機(シリンダー温度220℃)に導入し、引き続き
押出機の中央部にある注入口より所定量の(d)をポン
プにより注入し溶融押出を行い、所望の熱可塑性エラ
ストマー組成物を得た。なお、成分(b-5)は、末端に
スチレンブロック鎖を有するため、相溶化剤の添加は行
わずに実施した。比較例も併せ結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

	実施例													比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2
成分(a-1)	33		17	15	67	33	33				33	33	33		33
成分(a-2)		33													
成分(a-3)								25	33	55					
成分(a-4)			18											33	
成分(b-1)	67	67	67	85	33									67	
成分(b-2)						67	67								67
成分(b-3)								75	67	45					
成分(b-4)											67				
成分(b-5)												67			
成分(b-6)													67		
成分(c)	7	7	7	8	5	7	7	5	10	5	7	0	3	7	7
成分(d)	20	20	20	30	10	25	20	0	0	0	25	20	20	20	20
成分(e)	0.22	0.22	0.22	0.25	0.22	0.22	0.6	0.22	0.1	0.12	0.22	0.22	0.22	0.22	0
成分(f)	0.44	0.44	0.44	0.50	0.44	0.44	1	0.44	0.2	0.24	0.44	0.44	0.44	0.44	0
ソフト座 (A硬度)	68	85	79	68	--	80	83	85	88	--	81	75	80	76	86
(D硬度)	--	--	--	--	80	--	--	--	--	45	--	--	--	--	--
引張り破断強度[MPa]	6.4	6.1	8.0	7.8	15	7.2	9.0	8.5	7.9	9.2	7.5	9.5	7.0	7.5	3.5
引張り破断伸度[%]	330	350	560	600	90	330	290	450	520	250	330	280	340	600	700
架橋度[%]	77	80	79	78	85	84	88	72	61	75	77	79	78	68	0
塗着試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
玩具としての総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
耐熱強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
手足部の強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

この結果からも明らかなように、本発明の玩具は、卓越した柔軟性と機械的強度を有しており、更には塗装性、印刷性、接着性等の表面特性に優れていることは明らかである。

【0049】

【発明の効果】本発明の玩具は、その一部あるいは全体

に、卓越した柔軟性と機械的強度を有し、更には塗装性、印刷性、接着性等の表面特性にも優れた熱可塑性エラストマー組成物から成形して得られる成形体を有しており、上記熱可塑性エラストマーは従来の軟質ポリ塩化ビニルの代替に適した素材であることから、その工業的価値は極めて高い。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C150 CA01 CA02 FB13 FB14 FB43
 4F071 AA01 AA12 AA13X AA15X
 AA20X AA22 AA22X AA33X
 AA76X AF53 AH19 BB06
 BC01
 4J002 AC02X AC08X BB05X BB06X
 BB07X BB15X BC03W BC05W
 BC05X BC06W BC07W BC08W
 BC09W CF00X CK02X